

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

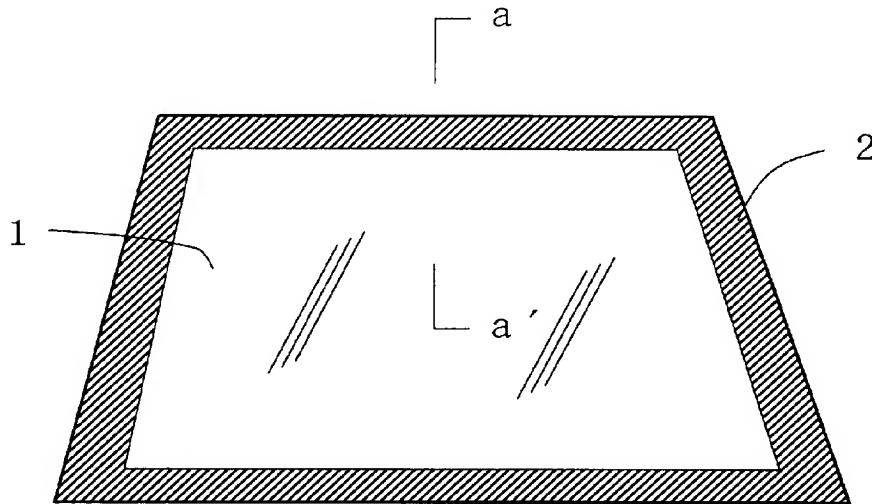
(10) 国際公開番号
WO 2005/073143 A1

- (51) 国際特許分類: C03C 17/04, 8/14, B60J 1/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001122 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川 豪 (MAE-GAWA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒5150001 三重県松阪市大口町 1 5 2 1-2 セントラル硝子株式会社 松阪工場内 Mie (JP).
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2004-022480 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).

[続葉有]

(54) Title: WINDOW GLASS FOR AUTOMOBILE

(54) 発明の名称: 自動車用窓ガラス



(57) Abstract: A window glass for an automobile having a ceramic coloring layer formed on the whole or a part thereof, characterized in that the ceramic coloring layer is formed by the use of a ceramic color paste containing a green pigment in an amount of 30 to 80 wt % relative to 100 wt % of the sum of a black pigment and a green pigment, wherein in the $L^*a^*b^*$ colorimetric system, a color transmitting the glass has a value of a^* of -10.0 to 0.0 , and a reflecting color of the ceramic color layer being observed at the outside of an automobile through the glass has $L^* \leq 30.0$, $-10.0 \leq a^* \leq 0$, and $-2 \leq b^* \leq 8$.

(57) 要約: 本発明は、セラミックカラー層が形成されてなる自動車用窓ガラスにおいて、自動車用窓ガラスの全面あるいは一部に、セラミックカラー層が、黒色の顔料と緑色の顔料の合計を $100 \text{ wt } \%$ として緑色の顔料を $30 \sim 80 \text{ wt } \%$ とする、セラミックカラーペーストを用いて形成され、 $L^*a^*b^*$ 表色系において、ガラスの透過色の a^* の値が $-10.0 \sim 0.0$ であり、セラミックカラー層の車外側からガラスを通して見る反射色が、 $L^* \leq 30.0$ 、 $-10.0 \leq a^* \leq 0$ 、 $-2 \leq b^* \leq 8$ であることを特徴とする自動車用窓ガラスに関する。

WO 2005/073143 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

自動車用窓ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックカラーでなるペーストを塗布した車輛窓ガラスに関する。

発明の背景

[0002] 従来から、自動車窓ガラス周辺部あるいは中央部ならびにその近傍に、セラミックカラー組成物でなるペースト(以後セラミックカラーペーストと呼ぶ)を、スクリーン印刷をもって被覆層を形成し乾燥後、曲げ加工工程にて焼き付ける、所謂自動車窓ガラス用セラミックカラーペーストが普及している。セラミックカラーペーストは、焼き付けられて、セラミックカラー層を形成する。

[0003] 該セラミックカラーペーストは、ガラス板状体周辺部等に被覆し焼き付けることにより、セラミックカラー組成物が不透明接着層としてのセラミックカラー層を形成し、例えばウレタンシーラント等接着剤の紫外線による劣化防止、あるいは熱線用端子等が外部から見えなくする隠蔽機能等を目的として用いられるものである。

[0004] したがって、セラミックカラー層は、不透明着色層としての機能を有し、可視光線、特に紫外線を透過させないことが重要である。

[0005] 本用途のセラミックカラーペーストとしては、大別して非晶質ガラスをベースとしたもの、あるいは結晶化タイプをベースとしたものに、種々の耐熱性着色顔料を混ぜたものの等が知られている(特許文献1参照)。

また、セラミックカラー層は、可視光線、特に紫外線を透過させないために、通常、黒色もしくはグレー色のセラミックカラー層が用いられている(特許文献2参照)。

[0006] 従来、使用されている黒色もしくはグレー色のセラミックカラー層は、トーンが強く、ガラス色とボディ色との間で、目立ちすぎたり、ガラス色とボディ色を分断し、違和感を生じさせる傾向がある。さらに、内装材を車外から隠すという目的で形成されるので、セラミックカラー層は幅広く形成され、違和感も強く感じられる傾向にあった。近年は、このような問題に対し、微細なドットパターンによるグラデーション状のセラミックカラー層が広く用いられるが、違和感を無くすには、十分なものではなかった。

[0007] 特許文献1:特開平3-285844号公報

特許文献2:特開平6-183784号公報

発明の概要

[0008] 本発明の目的は、ガラスに塗布されたセラミックカラー層に違和感がなく、見栄えのよい自動車用窓ガラスを提供することである。

[0009] 本発明に依れば、セラミックカラー層が形成されてなる自動車用窓ガラスにおいて、自動車用窓ガラスの全面あるいは一部に、セラミックカラー層が、黒色の顔料と緑色の顔料の合計を100wt%として緑色の顔料を30〜80wt%とする、セラミックカラーペーストを用いて形成され、 $L^*a^*b^*$ 表色系において、ガラスの透過色の a^* の値が $-10.0 \sim 0.0$ であり、セラミックカラー層の車外側からガラスを通して見る反射色が、 $L^* \leq 30.0$ 、 $-10.0 \leq a^* \leq 0$ 、 $-2 \leq b^* \leq 8$ であることを特徴とする自動車用窓ガラスが提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1〜5および比較例1〜6の各々によるセラミックカラー層を形成したガラスの正面概略図である。

[図2]図1のa-a' 断面図である。

詳細な説明

[0011] 本発明は、自動車の窓に用いられるガラスに、セラミックカラー層を形成するものである。例えば、図1は、本発明によるセラミックカラー層2が形成された自動車の窓ガラス1を示すものである。

[0012] セラミックカラー層2は、低融点ガラスのフリットと顔料とからなるセラミックカラーペーストをガラスにスクリーン印刷法などで所定の形状に印刷し、印刷後、セラミックカラーペーストを焼成して、セラミックカラー層2がガラスに強固に付着した状態で形成される。

[0013] セラミックカラー層2は、ガラスを車体に接着するために用いられている接着剤(例えばウレタン系の接着剤)の光による劣化を防ぐために形成される。このため、セラミックカラー層の可視光線透過率は、0.3%以下、紫外線透過率は0.1%以下であることが好ましい。

- [0014] 自動車用の窓ガラスの色とセラミックカラー層の色との調和は、ガラスの透過色と、セラミックカラー層の反射色が問題になる。これは、ガラスを車外から見たとき、ガラスの色は透過色であり、セラミックカラー層の色は、ガラスを透してみる反射色となるためである。
- [0015] ガラスは、自動車の窓に用いられるものであり、近年、自動車用窓ガラスは、車内空間の快適性を目的として、UVカット(紫外線カット)および赤外線カットの性能を有するガラスが多く用いられる。この、紫外線および赤外線をカットするガラスの色調は緑色である。
- [0016] $L^*a^*b^*$ 表色系において、 L^* の値は明度を表し、 a^* の値は、+が赤の強さ、-が緑の強さを表し、 b^* の値は+が黄の強さ、-が青の強さを表す。
- [0017] 紫外線と赤外線とをカットする緑色のガラスは、その透過色の a^* の値は-15.0〜0.0の範囲にある。
- [0018] このような色調のガラスに対し、セラミックカラーペーストに用いる顔料は、黒色の顔料と緑色の顔料を混合して用いることが好ましい。
- [0019] 黒色の顔料として、酸化クロム、酸化銅、酸化マンガン等が、また、緑色の顔料として酸化クロムを用いることができる。
- [0020] 緑色の顔料と黒色の顔料の混合は、顔料の総量を100wt%ととして、緑色の顔料を30〜80wt%とすることが好ましく、60〜80wt%とすると緑色が強くなるのでより好ましい。
- [0021] セラミックカラー層の、車外側から見たときの、反射色は、 $L^*a^*b^*$ 表色系において、 $L^* \leq 30.0$ であることが好ましい。 L^* が30を越えると、セラミックカラー層が明るすぎて目立つようになり、好ましくない。
- [0022] また、セラミックカラー層の、車外側から見たときの、反射色の a^* の値は、 $-10.0 \leq a^* \leq 0$ の範囲にあることが好ましく、 -10.0 より小さい値では、緑色が強く感じられるようになり、また、0より大きくなると、赤色の色調が感じられるため、 $-10.0 \leq a^* \leq 0$ の範囲にない場合は、好ましくない。
- [0023] さらに、セラミックカラー層の、車外側から見たときの、反射色の b^* の値は、 $-2 \leq b^* \leq 8$ の範囲にあることが好ましい。 b^* の値が-2より小さい場合は、青色が強く感じら

れるようになり、8を越えると黄色が強く感じられるようになり共に好ましい色調ではなくなる。

[0024] なお、セラミックカラーペーストに用いる低融点ガラスフリットには、特に限定するものではないが、非晶質、結晶質、無鉛、有鉛等のガラスを用いることができる。

[0025] 以下の非限定的な実施例は本発明を例証するものである。

実施例1〜5及び比較例1〜6

[0026] 各実施例及び各比較例において、図1に示すように、縦約100mm、横約1450mm、厚み3, 5mmのガラス1に、幅100mm前後の帯状のセラミックカラー層2を形成した。

[0027] セラミックカラーペーストは、スクリーン印刷にて塗布した後、乾燥炉にて120℃、5分間乾燥させた後、焼成炉内で650℃にて3分間焼成した。

[0028] セラミックカラーペーストは、低融点ガラスフリットと顔料の比率を、低融点ガラスフリット:顔料=80:20で調整し、樹脂分を5wt%、溶剤15wt%を加え100wt%としたものを用いた。表1に示すとおり顔料組成物を作成した。

[0029] 実施例および比較例において用いた顔料としては、黒色の顔料に酸化クロム、酸化銅、酸化マンガンの混合顔料を、青色の顔料に酸化コバルトを、緑色の顔料に酸化クロムを、黄色の顔料に酸化クロム、酸化チタン、酸化アンチモンの混合顔料を、赤色の顔料に酸化鉄を使用した。

[0030] 反射色の測定は、ミノルタ色彩色差計CR-300を使用して、ガラス面越しに(図2において車外側から)測定した。また、可視光線透過率、紫外線透過率は、日立分光光度計U4000を使用して測定した。

[0031] 表1に、使用した顔料の色、セラミックカラー層の色調、セラミックカラー層の、 $L^*a^*b^*$ 表色系における、 L^* の値、 a^* の値および b^* の値、さらに、可視光線透過率と紫外線透過率の値を示す。なお、表1の顔料の数値は、顔料の量を100wt%とした場合の、各顔料の成分比をwt%で示した値である。

[0032] [表1]

	顔料 w t %	色調	L*	a*	b*	可視光線透過率	紫外線透過率
実施例1	黒70：緑30	黒緑	22.5	-0.63	-1.11	0.0%	0.0%
実施例2	黒40：緑60	深緑	24.4	-3.46	2.14	0.0%	0.0%
実施例3	黒35：緑65	深緑	24.7	-3.71	2.37	0.0%	0.0%
実施例4	黒30：緑70	深緑	25.3	-4.46	2.83	0.0%	0.0%
実施例5	黒20：緑80	深緑	26.9	-5.92	3.15	0.0%	0.0%
比較例1	黒100	黒	21.2	0.5	-0.96	0.0%	0.0%
比較例2	黒70：青15：緑15	黒青緑	23	-0.56	-2.81	0.0%	0.0%
比較例3	緑100	緑	33.8	-21.2	7.85	1.5%	0.1%
比較例4	青100	青	26.4	-4.45	-12.5	1.7%	1.7%
比較例5	黄100	黄	45.3	6.7	29	6.8%	0.1%
比較例6	赤100	赤	26.8	13.8	5.8	0.3%	0.1%

[0033] 表1の実施例1〜5に示すとおり、顔料を100wt%として、緑色の顔料を30〜80wt%、残部を黒色の顔料にすると、セラミックカラー層の色調は、深緑色となり、違和感の生じない、セラミックカラーペースト層が形成できた。

[0034] 比較例1は、黒色の顔料を用いた従来品のセラミックカラーペースト層であり、色調の黒色が強く、違和感の生じるものであった。

[0035] 比較例2の黒色と緑色の顔料の他に青色の顔料を用いたものは、青色が感じられ、違和感を生じた。

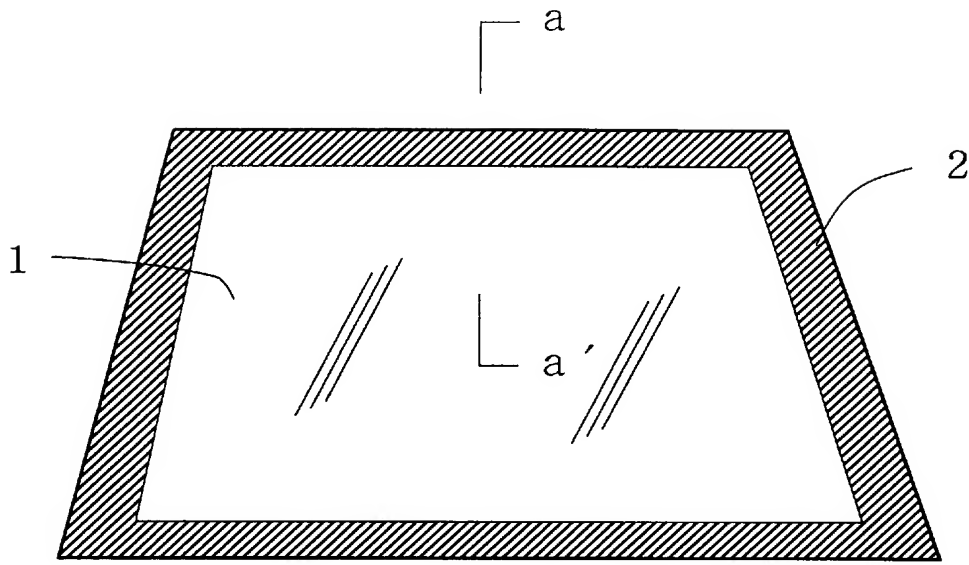
[0036] 緑色の顔料のみを用いて形成したセラミックカラー層(比較例3)は、ガラスの色に対し、セラミックカラー層の緑色の色調がきつく、また、赤色セラミックカラー層(比較例6)は、緑色とは補色関係になり、黒色のセラミックカラー層(比較例1)よりも目立つ色調となり、違和感の強いものであった。

[0037] 青色の顔料のみを用いたセラミックカラー層(比較例4)、黄色の顔料のみを用いたセラミックカラー層(比較例5)は、可視光線透過率の0.3%以下、紫外線透過率の0.1%以下を満足できなかった。

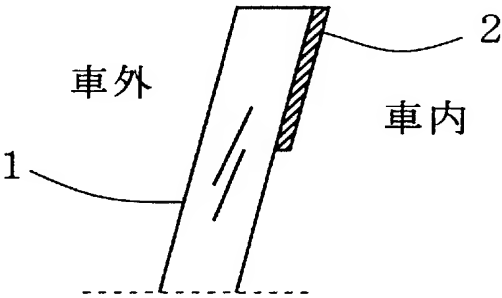
請求の範囲

- [1] セラミックカラー層が形成されてなる自動車用窓ガラスにおいて、自動車用窓ガラスの全面あるいは一部に、セラミックカラー層が、黒色の顔料と緑色の顔料の合計を100wt%として緑色の顔料を30〜80wt%とする、セラミックカラーペーストを用いて形成され、 $L^*a^*b^*$ 表色系において、ガラスの透過色の a^* の値が $-10.0 \sim 0.0$ であり、セラミックカラー層の車外側からガラスを通して見る反射色が、 $L^* \leq 30.0$ 、 $-10.0 \leq a^* \leq 0$ 、 $-2 \leq b^* \leq 8$ であることを特徴とする自動車用窓ガラス。
- [2] セラミックカラーペーストが低融点ガラスフリットと顔料からなることを特徴とする請求項1記載の自動車用窓ガラス。
- [3] 低融点ガラスフリットと顔料の比率が約80:20であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の自動車用窓ガラス。
- [4] 黒色の顔料が酸化クロム、酸化銅、酸化マンガンの混合物から成ることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の自動車用窓ガラス。
- [5] 緑色の顔料が酸化クロムから成ることを特徴とする請求項1乃至請求項4記載の自動車用窓ガラス。
- [6] 黒色の顔料と緑色の顔料の合計を100wt%として緑色の顔料を60〜80wt%とすることを特徴とする請求項1乃至請求項5記載の自動車用窓ガラス。
- [7] セラミックカラー層の顔料成分が黒色の顔料と緑色の顔料のみから成ることを特徴とする請求項1乃至請求項6記載の自動車用窓ガラス。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C03C17/04, 8/14, B60J1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C03C17/00-17/44, 1/00-14/00, B60J1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-183784 A (Central Glass Co., Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Claims; Par. Nos. [0014], [0015] & US 5421877 A Claims; column 3, lines 7 to 17 & EP 0603830 A2	1-7
Y	JP 2001-58849 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 March, 2001 (06.03.01), Claims 5, 8; Par. No. [0027] & US 6362119 B1 Claims 4, 7; column 4, lines 48 to 57	1-7
Y	JP 11-228184 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claim 4; Par. Nos. [0037], [0039] (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2005 (17.02.05)

Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-354447 A (Central Glass Co., Ltd.), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims; Par. No. [0034] (Family: none)	1-7
A	JP 11-228177 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims; Par. Nos. [0018], [0023], [0026] (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C03C17/04, 8/14, B60J1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C03C17/00-17/44, 1/00-14/00, B60J1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 6-183784 A (セントラル硝子株式会社) 1994. 07. 05, 特許請求の範囲, 【0014】, 【0015】 & US 5421877 A, 特許請求の範囲, 第3欄第7-17行 & EP 0603830 A2	1-7
Y	J P 2001-58849 A (旭硝子株式会社) 2001. 03. 06, 請求項5, 請求項8, 【0027】 & US 6362119 B1, 請求項4, 請求項7, 第4欄第48行-第57行	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 02. 2005

国際調査報告の発送日

08. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

3 2 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)